

中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2002 年 11 月 29 日
Application Date

申請案號：091134887
Application No.

申請人：財團法人工業技術研究院
Applicant(s)

局長
Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 9 月 25 日
Issue Date

發文字號：09220963880
Serial No.

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：_____ ※IPC 分類：_____

※ 申請日期：_____

壹、發明名稱

(中文) 將一氧化碳和水轉化成氫和二氧化碳的方法及其觸媒

(英文) Method for converting carbon monoxide and water to hydrogen and carbon dioxide, and catalyst used therein

貳、發明人 (共 3 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 李秋煌

(英文) Chiou-Hwang Lee

住居所地址：(中文) 新竹市光復路二段 321 號

(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文) R.O.C.

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 財團法人工業技術研究院

(英文) Industrial Technology Research Institute

住居所或營業所地址：(中文) 新竹縣竹東鎮中興路四段 195 號

(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文) R.O.C.

代表人：(中文) 翁政義

簽章

(英文) Cheng-I WENG

☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 黃瓊輝

(英文) Chiung-Hui Huang

住居所地址：(中文) 新竹市光復路二段 321 號

(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文) R.O.C.

發明人 3

姓名：(中文) 朱麗萍

(英文) Li-Pin Chu

住居所地址：(中文) 新竹市光復路二段 321 號

(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文) R.O.C.

發明人 4

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

發明人 5

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

肆、中文發明摘要

本發明提供一種適用於將一氧化碳和水轉化成氫和二氧化碳(水轉移反應)的觸媒，包含一金屬氧化物載體，及一負載於該金屬氧化物載體的 0.1-10% 鉑，以該金屬氧化物載體的重量為基準。該金屬氧化物載體包含銅氧化物；鋁氧化物；及選自鋅氧化物，鉻氧化物及鎂氧化物的一金屬氧化物。本發明亦揭示一種將一富氫重組氣的一氧化碳含量降低的方法。

伍、英文發明摘要

The present invention discloses a catalyst useful in converting carbon monoxide and water to hydrogen and carbon dioxide (water gas shift reaction), which includes a metal oxide carrier and 0.1-10 % Pt supported on the carrier, based on the weight of the carrier. The metal carrier contains copper oxide, alumina, and a metal oxide selected from zinc oxide, chromium oxide and magnesium oxide. The present invention also discloses a method for reducing a content of carbon monoxide in a hydrogen-rich reformed gas.

陸、(一)、本案指定代表圖為 第 2 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

發明說明

發明所屬技術領域

本發明係關於提供一種將一氧化碳和水轉化成氫和二氧化碳的方法(水轉移反應)，尤其有關其中所使用的觸媒。

先前技術

高分子薄膜燃料電池(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)極有可能於未來用於定置型家庭發電系統及電動汽車，而供應 PEMFC 系統所需之燃料是 CO 濃度低於 20ppm 的富氫氣體(H_2 濃度 >35%)。一般碳氫化合物經由重組反應產生之富氫重組氣，其 CO 濃度約為 13~20%，必須經由水移轉反應(Water gas shift, 簡稱 WGS)儘可能將富氫重組氣之 CO 濃度降至 1%以下，之後再經由選擇性氧化將重組氣的 CO 濃度降至 20 ppm 以下。傳統 WGS 觸媒是 Cu-ZnO/ Al_2O_3 ，它最大的缺點是反應溫度範圍窄、需要活化、不能接觸空氣且不耐熱，由於這些缺點使得傳統 Cu-ZnO/ Al_2O_3 應用於家庭定置型燃料電池發電系統之燃料重組器系統會造成操作方面很大的不便。

因此，各觸媒研究單位或公司莫不積極想開發操作便利之 WGS 反應觸媒，如 Idemitsu Kosan 的美國專利(US 6,238,640)發展出 Cu-MO- Al_2O_3 (M 是 Zn、Cr、Mg)、日本松下電機公司的歐洲專利(EP1,161,991)發展出 Pt/ ZrO_2 、Toyota 的歐洲專利 (EP1,184,445)發展出 Pt-M/ TiO_2 (M 是 Al、Si、P、S、V)、Nextech 則研發出 Pt/ CeO_2 - ZrO_2 觸媒，

他們都宣稱這些觸媒都不怕與氧接觸且催化 WGS 反應活性很高。但事實上，上述專利研發之觸媒各有其缺點，如 Idemitsu Kosan 及 Nextech 研發之觸媒活性並不高，而日本松下電機及 Toyota 研發之觸媒貴金屬含量高(專利實施例的 Pt 濃度 3~12wt%)，觸媒合成成本太高。

發明內容

本發明的一目的在提供一種觸媒其可用於將一氧化碳和水轉化成氫和二氧化碳的方法(水轉移反應)，該觸媒具有高轉化率及製造成本低的優點。

本發明的另一目的在提供一種將一氧化碳和水轉化成氫和二氧化碳的方法。

本發明的又一目的在提供一種將一富氫重組氣中的一氧化碳含量降低及氫含量增加的方法。

爲了達成上述發明目的依本發明內容而完成的一種適用於將一氧化碳和水轉化成氫和二氧化碳的觸媒，包含一金屬氧化物載體，該金屬氧化物載體包含銅氧化物；鋁氧化物；及選自鋅氧化物，鉻氧化物及鎂氧化物的一金屬氧化物，其特徵包含一負載於該金屬氧化物載體的 0.1-10% 鉑，較佳的 0.5-5% 鉑，以該金屬氧化物載體的重量爲基準。

本發明同時揭示一種將一氧化碳和水轉化成氫和二氧化碳的方法，包含將含有一氧化碳和水蒸汽的一富氫進料與上述本發明觸媒於 200~500°C 接觸。

較佳的，本發明觸媒中的金屬氧化物載體包含銅氧化

物；鋁氧化物；及鋅氧化物，其中該金屬氧化物載體包含25-55%銅氧化物，以該金屬氧化物載體的重量為基準。

較佳的，本發明方法所使用的該富氫進料為通過重組一烴而形成的富氫重組氣。

較佳的，本發明方法所使用的該富氫進料含有35莫耳%以上的氫，及H₂O對CO的莫耳比為2-10。

實施方式

本發明揭示一種WGS反應的觸媒其既可避免傳統Cu-ZnO/Al₂O₃的缺點，且觸媒催化WGS反應的活性可與日本松下電機及Toyota所開發者相當，此外本發明觸媒的貴金屬濃度必須降低，以降低觸媒合成成本。以下表列出前案的實施例與本案發明的一較佳實施例的比較結果：

	Toyota EP 1184445	松下電機 EP 1161991	Idemitsu Kosan US 6238640	本發明
觸媒組成	Pt-M/TiO ₂ M: Al, Si, P, S 及 V	Pt-M/ZrO ₂ M: Re, Sc, Pr	Cu-M/Al ₂ O ₃ M: Zn, Cr, Mg	Pt/Cu-Zn-Al
貴金含量	3-12 重量%	3 重量%	---	1 重量%
反應性	高	高	中	高
可接觸氧	可	可	可	可
合成成本	高	高	低	中

本發明可藉以下實施例被進一步瞭解，該實施例僅作

為說明之用，而非用於限制本發明範圍。

實施例 1

稱取 34.2g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 92.7g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 30.6g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶於 1500 ml 之去離子水中，於室溫攪拌下，滴入 28% 氨水至溶液 pH 值為 7.5。於室溫下攪拌 2 小時後，過濾出形成於溶液中的膠狀物並水洗，經 120°C 乾燥 12 小時、500°C 焙燒 5 小時，即得 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ，而其重量組成比例為 $\text{Cu} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 30 : 42 : 28$ 。

將 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 研磨成粉並壓製造粒成 120 網目 (mesh) 的顆粒後，以初濕含浸法將含有 0.2 公克 Pt 之 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 溶液稀釋成適當體積溶液加入 20 克的 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 粒中混合均勻，經 120°C 乾燥 12 小時、400°C 焙燒 2 小時，即得 $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 觸媒，其中鉑的濃度為 1 重量 %。

比較例 1

除了將實施例 1 中的攪拌 2 小時由室溫改為 60°C 及不進行初濕含浸法外，重覆實施例 1 的步驟，而製得大小為 120 網目的 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 顆粒，其重量組成比例為 $\text{Cu} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 30 : 42 : 28$ 。

利用傳統固定床反應系統測試觸媒催化 WGS 反應的活性，取上述顆粒狀觸媒 1.5 公克置入內徑 2.2 公分之石英反應管中，利用電熱爐控制反應氣體的入口溫度，反應氣

體為： H_2 50%、 CO 9.4%、 CO_2 12.2%、餘量為 H_2O ， $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 莫耳比為 3。反應氣體流量為 1290 ml/min。圖一是使用實施例 1 與比較例 1 的觸媒於不同溫度下催化 WGS 反應的轉化率。圖一的實驗數據充分顯示添加鉑大幅提昇 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 觸媒對 WGS 反應的催化能力，提高 CO 轉化率。

實施例 2

取實施例 1 製備的顆粒狀 $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 觸媒並研磨成粉，加入 10 重量 % 氧化鋁凝膠 (alumina sol)，及加入適當水量調整固含量，經過研磨之後再調整漿料之黏度，接著將漿料披覆於直徑 2 公分、長度 2 公分之 400 穴/平方英寸 (cells/in^2) 的陶瓷蜂巢狀載體，觸媒附著量約為 1.5 g/個，之後經過 120°C 乾燥 (12 小時)、 450°C 焙燒 (2 小時)。

比較例 2

除了將實施例 2 中的 $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 觸媒改為比較例 1 的 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 觸媒外，重覆實施例 2 中的步驟製得蜂巢狀觸媒。

比較例 3

稱取 59.8g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，53.4g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 3161.5g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶於 1500 ml 之去離子水中，於室溫攪拌下，滴入 28% 氨水至溶液 pH 值為 7.5。於室溫下攪拌

2 小時後，過濾出形成於溶液中的沈澱物並水洗，經 120℃ 乾燥 12 小時、500℃ 焙燒 5 小時，即得 Cu/Al₂O₃-ZnO 觸媒，而其重量組成比例為 Cu: Al₂O₃: ZnO=23.4: 10.8: 65.8。接著使用實施例 2 的步驟以此 Cu/Al₂O₃-ZnO 製得蜂巢狀觸媒。

利用傳統固定床反應系統測試觸媒催化 WGS 反應的活性，取上述蜂巢狀觸媒置入內徑 2.2 公分之石英反應管中，利用電熱爐控制反應氣體的入口溫度，反應氣體為：H₂ 50%、CO 9.4%、CO₂ 12.2%、餘量為 H₂O，H₂O/CO 莫耳比為 3。反應氣體流量為 730 ml/min。圖二是使用實施例 2 與比較例 2 及 3 的觸媒於不同溫度下催化 WGS 反應的轉化率。圖二的實驗數據充分顯示添加鉑大幅提昇 Cu/Al₂O₃-ZnO 觸媒對 WGS 反應的催化能力，提高 CO 轉化率。

實施例 3：

稱取 151.02g Cu(NO₃)₂·3H₂O, 214.31g Al(NO₃)₃·9H₂O 及 71.0g Zn(NO₃)₂·6H₂O 溶於 3000 ml 之去離子水中，於室溫攪拌下，滴入 28% 氨水至溶液 pH 值為 7.5。於室溫下攪拌 2 小時後，過濾出形成於溶液中的沈澱物並水洗，經 120℃ 乾燥 12 小時、500℃ 焙燒 5 小時，即得重量比例為 Cu: Al₂O₃: ZnO=45: 33: 22 的 Cu/Al₂O₃-ZnO。將 Cu/Al₂O₃-ZnO 研磨成粉後，以初濕含浸法將含有 0.2 克 Pt 之 Pt(NH₃)₂(NO₂)₂

溶液稀釋成適當體積加入 20 克的 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 粉末中混合均勻，經 120°C 乾燥 12 小時、 400°C 焙燒 2 小時，即得 $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 觸媒，其中鉑的濃度為 1 重量%。接著使用實施例 2 中的步驟以此 $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 製得蜂巢狀觸媒，該蜂巢狀觸媒含有約 0.015g 的鉑。

實施例 4：

除了於披覆 $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 觸媒之前先將該陶瓷蜂巢狀載體披覆一層高表面積之氧化鋁外，重覆實施例 3 中的步驟製得蜂巢狀觸媒。該蜂巢狀觸媒含有約 0.015g 的鉑

同樣，利用傳統固定床反應系統測試觸媒催化 WGS 反應的活性，取上述實施例 3 及 4 的蜂巢狀觸媒置入內徑 2.2 公分之石英反應管中，利用電熱爐控制反應氣體的入口溫度，反應氣體為： H_2 50%、 CO 9.4%、 CO_2 12.2%、餘量為 H_2O ， $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 莫耳比為 4。反應氣體空間流速為 7400 hr^{-1} 。圖三顯示實施例 3 與 4 的觸媒於不同溫度下催化 WGS 反應的轉化率，從其中可以看出披覆於陶瓷蜂巢狀載體表面上的本發明 $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 觸媒對 WGS 反應具有高的催化能力，且蜂巢狀載體被覆有高表面積氧化鋁而合成之觸媒催化 WGS 反應活性更高。

比較例 4

稱取含有 100g TiO_2 之異丙氧基鈦與含有 3g 之氧化鋁

之 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶於 1000 ml 之去離子水中，於室溫攪拌下，滴入 28% 氨水至溶液 pH 值為 8，維持攪拌 2 小時後，過濾出溶液中的固形物並加予水洗，經 120°C 乾燥 12 小時、 500°C 焙燒 5 小時，即得 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末。

再以此粉末添加 10 重量 % 之氧化鋁凝膠 (alumina sol) 黏結劑，及加入適當水量調整固含量，經過研磨之後再調整漿料之黏度，接著將漿料披覆於直徑 2 公分、長度 2 公分之 400 穴/平方英吋 (cells/in^2) 的陶瓷蜂巢狀載體，經 120°C 乾燥 12 小時， 400°C 焙燒 2 小時，之後再含浸含有 0.03 g 的白金溶液，經 120°C 乾燥 12 小時， 400°C 焙燒 2 小時。

比較例 5

稱取適量氧化鋯以初溼含浸白金溶液，使鉑濃度為 3 重量 %，經 120°C 乾燥 12 小時， 400°C 焙燒 2 小時。將 Pt/ZrO_2 粉末添加 10 重量 % 之氧化鋁凝膠 (alumina sol) 黏結劑，及加入適當水量調整固含量，經過研磨之後再調整漿料之黏度，接著將漿料披覆於直徑 2 公分、長度 2 公分之 400 穴/平方英吋 (cells/in^2) 的陶瓷蜂巢狀載體，經 120°C 乾燥 12 小時， 400°C 焙燒 2 小時，蜂巢狀觸媒的鉑含量為 0.03 g。

同樣，利用傳統固定床反應系統測試觸媒催化 WGS 反應的活性，取上述實施例 4 與比較例 4 及 5 的蜂巢狀觸媒置入內徑 2.2 公分之石英反應管中，利用電熱爐控制反應氣體的入口溫度，反應氣體為： H_2 50%、 CO 9.4%、 CO_2 12.2%、

餘量為 H_2O ， $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 莫耳比為 4。反應氣體空間流速為 7400 hr^{-1} 。利用前述傳統固定床觸媒反應器進行觸媒活性測試。圖四實驗數據顯示，本發明合成之觸媒的鉑含量雖然比仿松下電機與豐田汽車公司之 EP 專利的比較例 4 和 5 的量少一半，但是本發明合成之觸媒對於催化 WGS 反應，CO 轉化率明顯優於它們且操作溫度低很多。

圖式簡單說明

圖一為於 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 莫耳比為 3 時觸媒的 CO 轉化率對觸媒中心溫度之作圖，其中本發明實施例一觸媒以黑圓點代表，比較例一觸媒以方形點代表。

圖二為於 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 莫耳比為 3 時蜂巢狀觸媒的 CO 轉化率對反應氣體入口溫度之作圖，其中本發明實施例二觸媒以黑圓點代表，比較例二觸媒以方形點代表，比較例三觸媒以三角形點代表。

圖三為於 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 莫耳比為 4 時蜂巢狀觸媒的 CO 轉化率對反應氣體入口溫度之作圖，其中本發明實施例三觸媒以方形點代表，實施例四觸媒以黑圓點代表。

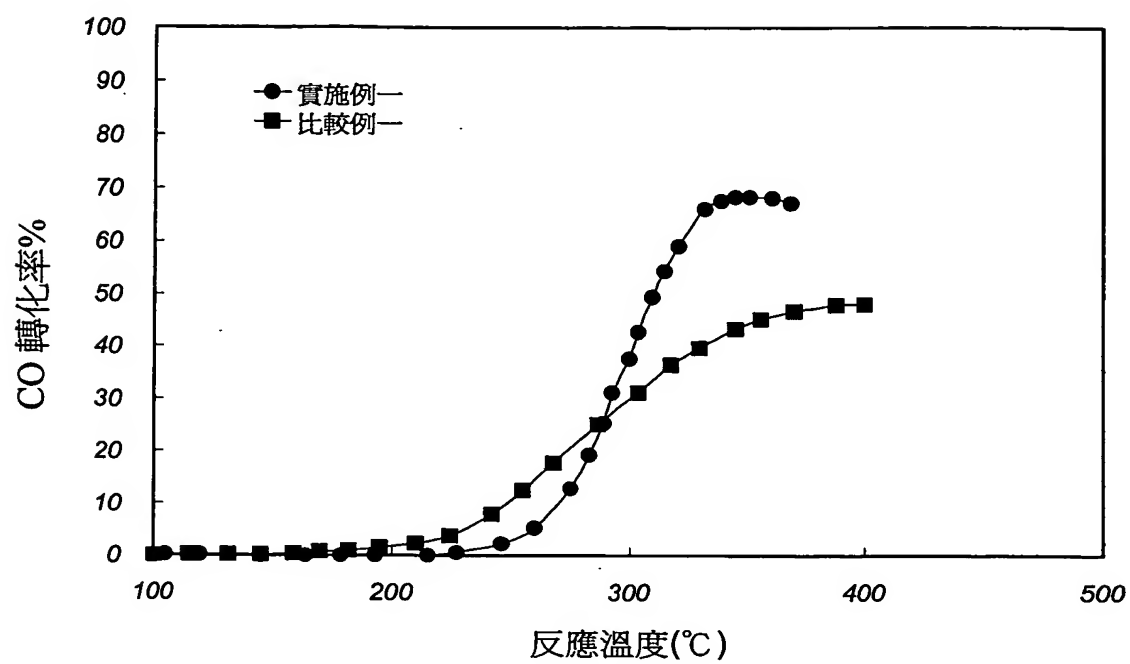
圖四為於 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 莫耳比為 4 時蜂巢狀觸媒的 CO 轉化率對反應氣體入口溫度之作圖，其中本發明實施例四觸媒以黑圓點代表，比較例四觸媒以方形點代表，比較例五觸媒以三角形點代表。

申請專利範圍

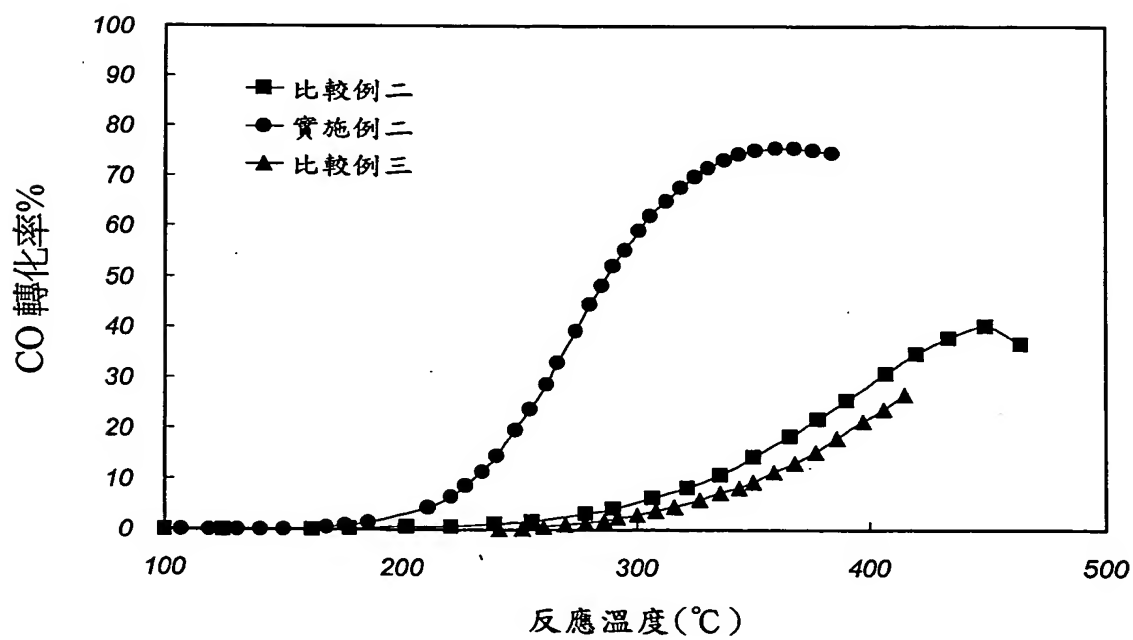
1. 一種適用於將一氧化碳和水轉化成氫和二氧化碳的觸媒，包含一金屬氧化物載體，該金屬氧化物載體包含銅氧化物；鋁氧化物；及選自鋅氧化物，鉻氧化物及鎂氧化物的一金屬氧化物，其特徵包含一負載於該金屬氧化物載體的0.1-10%鉑，以該金屬氧化物載體的重量為基準。
2. 如申請專利範圍第1項所述之觸媒，其中該金屬氧化物載體包含銅氧化物；鋁氧化物；及鋅氧化物，其中該金屬氧化物載體包含25-55%銅氧化物，以該金屬氧化物載體的重量為基準。
3. 如申請專利範圍第1或2項所述之觸媒，其中該觸媒包含0.5-5%鉑，以該金屬氧化物載體的重量為基準。
4. 一種將一氧化碳和水轉化成氫和二氧化碳的方法，包含將含有一氧化碳和水蒸汽的一富氫進料與申請專利範圍第1項所述的觸媒於200~500°C接觸。
5. 如申請專利範圍第4項所述之方法，其中該富氫進料為通過重組一烴而形成的富氫重組氣。
6. 如申請專利範圍第4或5項所述之方法，其中該富氫進料含有35莫耳%以上的氫，及H₂O對CO的莫耳比為2-10。

7. 如申請專利範圍第4項所述之方法，其中該觸媒的金屬氧化物載體包含銅氧化物；鋁氧化物；及鋅氧化物，其中該金屬氧化物載體包含25-55%銅氧化物，以該金屬氧化物載體的重量為基準。

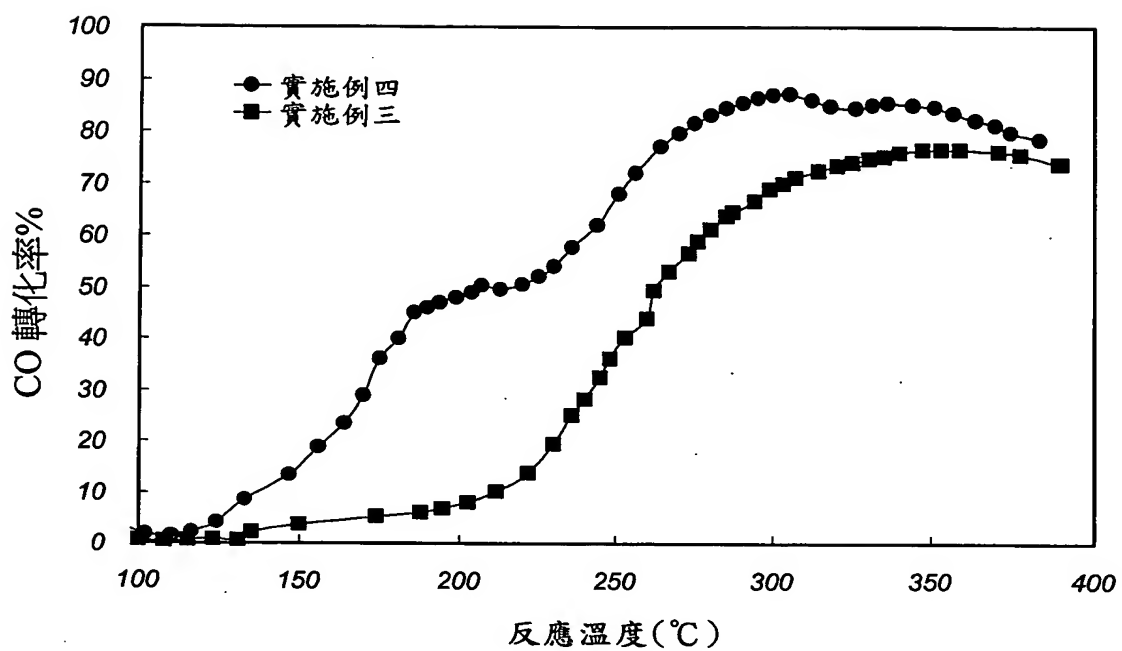
8. 如申請專利範圍第4或7項所述之方法，其中該觸媒包含0.5-5%鉑，以該金屬氧化物載體的重量為基準。



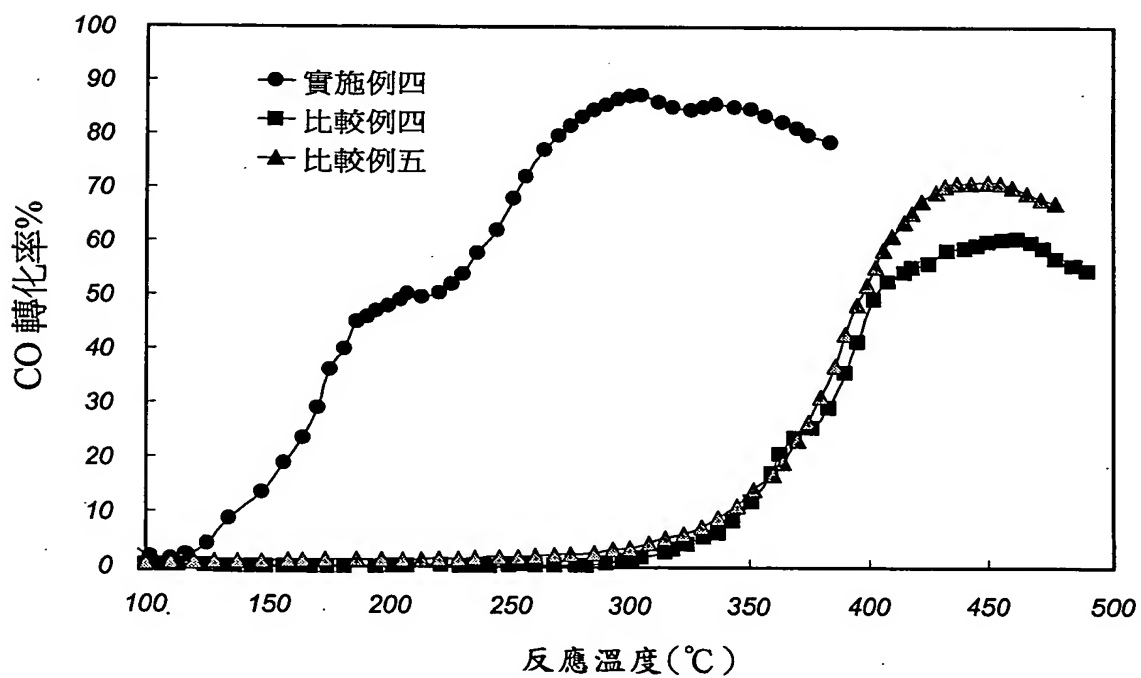
圖一



圖二



圖三



圖四